

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).

2.202.515

(21) N° d'enregistrement national :
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

72.35713

BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

- (22) Date de dépôt 9 octobre 1972, à 15 h 51 mn.
Date de la décision de délivrance..... 22 avril 1974.
(47) Publication de la délivrance B.O.P.I. — «Listes» n. 18 du 3-5-1974.
- (51) Classification internationale (Int. Cl.) C 08 f 37/00//C 09 k 3/00; D 06 m 15/00.
- (71) Déposant : Société dite : ASAHI GLASS COMPANY LTD., résidant au Japon.
- (73) Titulaire : *Idem* (71)
- (74) Mandataire : Cabinet Malémont, 103, rue de Miromesnil, Paris (8).
- (54) Nouvelles compositions oléo- et hydrofuges.
- (72) Invention de : Hiroshi Ukihashi, Kazusuke Kirimoto et Hiroaki Kojima.
- (33) (32) (31) Priorité conventionnelle :

La présente invention se rapporte à une nouvelle composition ayant des propriétés oléo- et hydrofuges améliorées et concerne plus particulièrement une composition de ce genre contenant un copolymère comportant des groupements de chlorure de vinyle et des groupements d'un monomère polymérisable possédant 5 un groupe fluoroalkyle.

On connaît actuellement des compositions oléo- et hydrofuges contenant un polymère préparé à partir d'un monomère possédant un groupe fluoroalkyle, tel qu'un ester de l'acide acrylique ou méthacrylique possédant un groupe perfluoroalkyle, ou un copolymère préparé à partir d'un monomère polymérisable 10 possédant un groupe fluoroalkyle et un monomère polymérisable tel qu'un ester acrylique, un anhydride maléique, le chloroprène le butadiène ou la méthylvinylcétone.

Toutefois, ces compositions connues, si elles sont satisfaisantes du point de vue de leurs propriétés oléofuges, ne sont pas suffisamment hydrofuges. 15 En conséquence, ces composés oléo- et hydrofuges classiques à base de fluor ont été utilisés conjointement avec d'autres composés hydrofuges à base de sel quaternaire de pyridinium ou de paraffine.

La Demanderesse a constaté que des compositions oléo- et hydrofuges contenant un copolymère préparé par copolymérisation de chlorure de vinyle et d'un 20 monomère comportant un groupe fluoroalkyle ont des propriétés intéressantes.

Les copolymères comportant des groupements de chlorure de vinyle et des groupements d'un monomère possédant un groupe fluoroalkyle présentent d'excellentes propriétés oléofuges et hydrofuges et ont aussi une meilleure tenue aux tâches, de sorte qu'ils constituent des composés oléo- et hydrofuges utiles. Ces études 25 ont montré que les compositions oléo- et hydrofuges contenant un copolymère possédant des groupements de chlorure de vinyle et des groupements d'un monomère possédant un groupe fluoroalkyle ont le défaut qu'il est difficile de leur conférer les propriétés qui conviennent pour le traitement des tissus.

C'est ainsi, par exemple, qu'on peut obtenir des propriétés hydrofuges 30 suffisantes en appliquant la composition oléo- et hydrofuge sous une concentration élevée, mais les propriétés hydrofuges obtenues lorsqu'on applique la composition sous une faible concentration ne sont pas satisfaisantes, pour traiter des fibres et des tissus par un procédé de trempage avec le concours de la chaleur.

35 La Demanderesse a fait des recherches pour remédier à ces difficultés.

En conséquence, le but de la présente invention est de fournir une composition oléo- et hydrofuge améliorée capable de conférer d'excellentes propriétés hydrofuges lorsqu'on l'applique à des tissus sous une faible concentration.

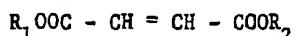
Les buts de l'invention peuvent être atteints en copolymérisant du chlorure de vinyle et un monomère possédant un groupe fluoroalkyle conjointement 40

avec un monomère ayant pour formule :



dans laquelle R_1 et R_2 représentent respectivement un groupe alkyle comportant de 1 à 18 atomes de carbone.

5 Les compositions oléo- et hydrofuges conformes à l'invention peuvent être préparées en copolymérisant en poids, au moins 25% du monomère comportant le groupe fluoroalkyle et 5 à 50% de chlorure de vinyle conjointement avec le monomère ayant pour formule :



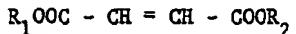
10 dans laquelle R_1 et R_2 représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone.

On ne comprend pas très bien la raison pour laquelle les propriétés hydrofuges sont améliorées par la copolymérisation d'un monomère spécifique, tel que le dioctylmaléate avec le monomère possédant le groupe fluoroalkyle et avec 15 la chlorure de vinyle. Toutefois, les copolymères produits avec des monomères comportant un groupe fluoroalkyle et avec du chlorure de vinyle ont des points d'amollissement et des points de fusion élevés. Ces propriétés peuvent être renforcées par la copolymérisation du monomère considéré de façon à lui conférer d'excellentes propriétés lorsqu'on applique la composition oléo- et hydrofuge 20 résultante sur des tissus.

La proportion de chlorure de vinyle peut être modifiée en fonction de la nature du monomère polymérisable possédant le groupe fluoroalkyle, ainsi que de la quantité et de la nature de l'autre commonomère. Quand la proportion de chlorure de vinyle est inférieure, en poids, à 5%, on ne constate pas d'amélioration des 25 propriétés hydrofuges et de résistance aux taches, tandis que quand cette proportion est supérieure à 50%, les propriétés hydrofuges et de résistance au salissement diminuent, tandis que les propriétés oléofuges disparaissent.

En conséquence, les meilleurs résultats en ce qui concerne les propriétés hydrofuges, oléofuges et de résistance au salissement, peuvent être obtenus en 30 copolymérisant de 10 à 35% en poids de chlorure de vinyle.

Les monomères typiques ont pour formule :



dans laquelle R_1 et R_2 représentent respectivement des groupes alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone, qui peuvent être, par exemple, le diméthylmaléate, le diéthylmaléate, le dibutylmaléate, le dioctylmaléate, le méthylbutylmaléate, le diamylmaléate, le diméthylamylmaléate, le dibutylfumarate et le dioctylfumarate. Il ressort clairement de ces exemples que R_1 et R_2 peuvent être identiques ou différents. En général, l'amélioration est plus grande quand le nombre des atomes de carbone de R_1 et R_2 est élevé, tandis que la préparation du copo-

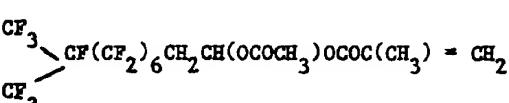
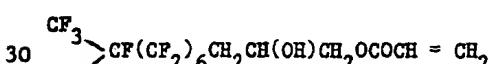
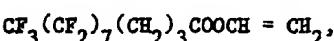
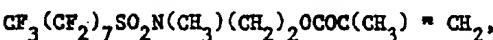
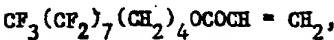
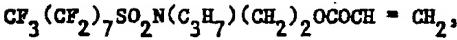
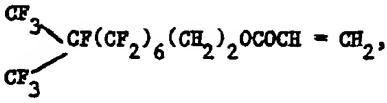
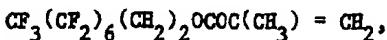
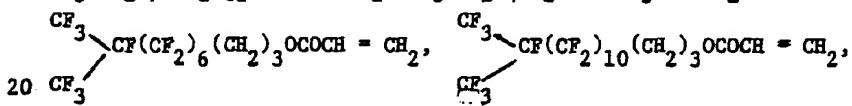
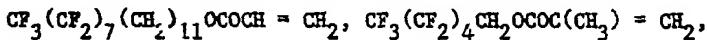
lymère est relativement aisée quand leur nombre d'atomes de carbone est faible. Il est préférable que R₁ et R₂ comportent, chacun, environ 2 à 10 atomes de carbone.

La quantité du monomère spécifique utilisé ayant ladite formule est fonction 5 de la quantité de chlorure de vinyle et de la nature du monomère spécifique et peut habituellement se situer entre 0,5 et 0,01 mole, en particulier, entre 0,2 et 0,02 mole du monomère spécifique, par exemple, de dioctylmaléate par mole de chlorure de vinyle;

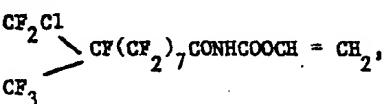
Quand la quantité du monomère spécifique est trop petite, l'amélioration 10 des propriétés est faible. Par contre, quand la quantité de ce monomère est trop grande, les propriétés hydrofuges diminuent.

Les monomères comportant un groupe fluoroalkyle utilisés dans l'invention peuvent être des monomères classiques employés pour la copolymérisation et comprennent des esters insaturés, tels que les acrylates et les méthacrylates possédant un groupe perfluoroalkyle ayant de 3 à 15 atomes de carbone.

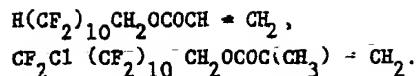
Comme exemples typiques, on peut citer les suivants :



35 Il est également possible d'utiliser d'autres monomères ayant un groupe fluoroalkyle tel que :



202515



Il est préférable d'adopter les monomères possédant un groupe perfluoro-alkyle. Toutefois, il est également possible d'utiliser d'autres monomères possédant un groupe fluoroalkyle qui sont copolymérisables avec le chlorure de vinyle.

Il est particulièrement avantageux du point de vue commercial et pratique d'utiliser les monomères copolymérisables comportant un groupe fluoroalkyle qui sont des esters de l'acide acrylique ou méthacrylique comportant un groupe perfluoroalkyle selon la formule suivante :



dans laquelle R_f représente un groupe perfluoroalkyle à chaîne droite ou ramifiée ayant de 3 à 15 atomes de carbone ; R représente un groupe alkylène à chaîne droite ou ramifiée possédant de 1 à 10 atomes de carbone ; et,

R' représente un hydrogène ou un groupe méthyle.

La proportion du monomère comportant le groupe fluoroalkyle par rapport au total des monomères s'élève à, au moins, 25% en poids et, de préférence, à 45% en poids. En plus des monomères comportant le groupe fluoroalkyle, du chlorure de vinyle et des monomères spécifiques ayant ladite formule (1), il est également possible de copolymériser d'autres monomères n'ayant pas de groupe fluoroalkyle pour produire le copolymère de l'invention.

Parmi les monomères typiques, on peut citer, l'éthylène, l'acétate de vinyle, le fluorure de vinyle, les halogénures de vinylidène, l'acrylonitrile, le styrène, l' α -méthylstyrène, le p-méthylstyrène, l'acide acrylique, l'acrylate d'alkyle, l'acide méthacrylique, le méthacrylate d'alkyle, l'acrylamide, le méthacrylamide, le diacétone acrylamide, le méthylol diacétone acrylamide, le vinylalkyléther, la vinylalkylcétone, le butadiène, l'isoprène, le chloroprène, l'acrylates de glycidyle, l'anhydride maléique et leurs mélanges.

En copolymérisant un monomère ne comportant pas de groupe fluoroalkyle avec les trois autres sortes de monomères, il est possible d'améliorer certaines propriétés du copolymère résultant, telles que la résistance au nettoyage à sec, la résistance au lavage, la solidité, le toucher, etc., en même temps que les propriétés oléo- et hydrofuges et la résistance au salissement.

C'est ainsi, par exemple, que lorsqu'on polymérisé le styrène ou l'alkyle ester de l'acide acrylique ou méthacrylique avec les trois autres monomères, conformément à l'invention, il est possible d'obtenir une solubilité sélective à certains solvants organiques, par exemple, au méthylchloroforme ou au trichloro- et trifluoroéthane, de sorte que la composition oléo- et hydrofuge peut avantageusement être utilisée sous la forme d'un aérosol ou sous la forme d'un

composé à solvant organique.

Lorsqu'on polymérisé le diacétoneacrylamide ou le méthylol diacétone-acrylamide avec les trois autres monomères conformément à l'invention, il est possible d'améliorer la durabilité, la résistance au nettoyage à sec et au lavage. Il est préférable que les monomères auxiliaires, ne comportant pas de groupe fluoroalkyle, représentent moins de 20% en poids.

Pour préparer les copolymères conformes à l'invention, on peut sélectionner divers types de réactions de polymérisation et diverses conditions de réaction.

C'est ainsi, par exemple, qu'on peut utiliser la polymérisation en masse, 10 en solution, en suspension, en émulsion ainsi que la polymérisation par radiations et la photopolymérisation. C'est ainsi, par exemple, qu'on produit une émulsion des monomères dans l'eau en présence d'un agent tensio-actif, puis on procède à la copolymérisation des monomères en agitant. On peut ajouter un initiateur dans le système de réaction utilisé pour la polymérisation, par exemple, du peroxyde 15 de benzoyle, du peroxyde de lauroyle, du t-butyl perbenzoate, du 1-hydroxy cyclohexyl hydroperoxyde, du peroxyde de 3-carboxypropionyle, du peroxyde d'acétyle, du dichlorhydrate de l'azobis-isobutylamidine, de l'azobisisobutylonitrile, du peroxyde de sodium, du persulfate de potassium et du persulfate d'ammonium.

Il est possible d'amorcer la copolymérisation au moyen de radiations 20 ionisantes, telles que des rayons- γ .

Comme agents tensio-actifs, on peut utiliser diverses sortes d'agents émulsiants, tels que des émulsiants anioniques, cationiques et nonioniques.

Parmi les émulsiants anioniques, on peut citer le sodium C_{16-18} alkényle sulfate acétate, l'oléate de sodium, l'oléate méthylsulfate de sodium, 25 l'ammonium ω -H-polyfluoro-alkanoate comportant de 8 à 10 atomes de carbone, l'ammonium fluoroalkanoate, le sodium C_{10-18} alkylsulfate, le sodium C_{12-18} alkylbenzènesulfonate et le sodium alkylnaphthalènesulfonate.

Parmi les émulsiants cationiques, on peut citer le chlorure de dodécyl-méthylbenzyl triméthyl ammonium, le chlorure de benzyl dodécyle diméthyl ammonium, le chlorhydrate de N-(2-(diéthylamino) éthyl)-oleylamide, l'acétate de dodécyl triméthyl ammonium, le chlorure de triméthyl tétradécyl ammonium et le chlorure de triméthyl octadécyl ammonium, le chlorure d'hexadécyl triméthyl ammonium.

Parmi les émulsiants non-ioniques, il convient de mentionner le polyoxyéthylène hexylphénol, l'isoctylphénol, le nonylphénol et les éthers des alcool gras supérieurs ayant de 12 à 18 atomes de carbone, les polyoxyéthylène ester des acides gras supérieurs ayant de 12 à 18 atomes de carbone, le polyoxyéthylène C_{12-16} alkanethiol, et la polyoxyéthylène C_{12-18} alkylamine ainsi que le polyoxyéthylène sorbitane alkanoate.

Il est possible de dissoudre les monomères dans un solvant organique approprié et de conduire la polymérisation en solution au moyen d'un initiateur tel qu'un peroxyde soluble dans le solvant, un composé azo ou des radiations

ionisantes.

Parmi les solvants organiques appropriés pour la polymérisation en solution, il convient de citer le tétrachlorodifluoroéthane, le méthylchloroforme, etc. Les compositions oléo- et hydrofuges de l'invention du type aérosol, à solvant organique ou latex peuvent être directement préparées par la polymérisation en solution ou en émulsion.

La composition oléo- et hydrofuge résultante contenant le copolymère peut être préparée sous la forme d'une émulsion, d'une solution en solvant, d'un aérosol, etc., par un procédé classique. C'est ainsi, par exemple, qu'une composition peut être préparée directement par une polymérisation en émulsion ou par une polymérisation en solution.

La composition en solution peut être préparée en dissolvant le copolymère préparé par une polymérisation en masse, ou en émulsion dans un solvant organique approprié, tel que l'acétone, la méthyléthylcétone, le diéthyl éther, le méthylchloroforme, le trichloroéthylène, le tétrachloroéthylène, ou un hydrocarbure chlorofluoré, tel que le tétrachlorodifluoroéthane, le trichlorotrifluoroéthane, ou un mélange de ceux-ci.

Une composition du type aérosol peut être préparée en emballant la composition en solution dans un solvant avec un agent de propulsion, tel que le dichlorodifluorométhane, le monofluorotrichlorométhane, le dichlorotétrafluoroéthane, etc., dans un récipient.

La composition oléo- et hydrofuge de l'invention peut être appliquée par divers procédés selon la forme sous laquelle elle se présente et la nature des articles traités.

C'est ainsi, par exemple, que quand la composition se présente comme une émulsion aqueuse ou comme une solution dans un solvant, elle peut être appliquée à la surface de l'article par une procédure classique de trempage ou par un autre procédé quelconque de revêtement, puis séchée.

Au besoin, un agent de réticulation y est incorporé pour la durcir. Quand on utilise la composition sous la forme d'un aérosol, on peut l'appliquer en la pulvérisant simplement sur l'article et en la laissant sécher, ce qui permet de conférer à celui-ci des propriétés oléofuges et hydrofuges, ainsi qu'une résistance au salissement appropriées.

Il est également possible d'appliquer la composition oléo- et hydrofuge de l'invention conjointement avec une autre composition hydrofuge, oléofuge, insecticide, un agent antistatique, de fixage de teinture, un agent rendant l'article ininflammable, etc. Aucune limitation ne s'impose aux articles traités par la composition de l'invention qui peuvent se présenter sous la forme d'un tissu fibreux, de verre, de papier, de bois, de cuir, de laine, d'amiante, de brique, de ciment, de métal, d'oxydes métalliques, de céramiques de matières plastiques ou sous la forme d'un revêtement de surface et de plâtre.

Le tissu peut être fait de fibres naturelles, telles que le coton, le lin, la laine et la soie ; et de fibres synthétiques, par exemple, de polyamide, de polyester, d'alcool polyvinyle, de polyacrylonitrile, de chlorure de polyvinyle, de polypropylène, de polytétrafluoroéthylène, et de fibres semi-synthétiques, telles que de rayonne, d'acétate et de verre, ainsi que de leur mélange.

Les exemples qui suivent, qui n'ont bien entendu aucun caractère limitatif, feront mieux comprendre les particularités de l'invention.

Dans ces exemples, les propriétés hydrofuges et oléofuges ont été déterminées selon les normes suivantes :

10 Les propriétés hydrofuges ont été mesurées par la méthode de pulvérisation selon la norme ASTM D583-63 et sont indiquées selon l'échelle (N°) que montre le tableau (1).

15 Les propriétés oléofuges ont été mesurées en laissant tomber une goutte d'un mélange de n-heptane et de Nujol, dans le rapport indiqué dans le tableau (2) et en observant le comportement de la goutte pendant 3 minutes, ce comportement étant décrit comme l'indique l'échelle (N°) que montre le tableau (2).

Tableau (1)

	<u>Propriétés hydrofuges</u>	<u>Comportement</u>
20	100	La surface n'est pas mouillée
	90	La surface est un peu mouillée
	80	La surface est visiblement mouillée
	70	Une partie de la surface est mouillée
	50	Toute la surface est mouillée
25	0	Les deux faces sont complètement mouillées.

Tableau (2)

	<u>Propriétés oléofuges</u>	<u>Mélange</u>	
		<u>n-heptane % en volume</u>	<u>Nujol % en volume</u>
30	150	100	0
	140	90	10
	130	80	20
	120	70	30
	110	60	40
35	100	50	50
	90	40	60
	80	30	70
	70	20	80
	60	10	90
40	50	0	100
	0	le Nujol pur ne tient pas	

Dans les exemples, le symbole + indique une valeur légèrement supérieure à celle du numéro correspondant.

Exemples 1-5 et référence 1

Dans un autoclave de 2 litres fait du métal SUS-27, équipé d'un thermostat 5 et d'un agitateur électromagnétique, on verse 640 g d'eau désoxygénée, 256 g d'acétone, 0,32 g de n-hexadécymercaptopan, 3,2 g de dichlorhydrate d'azobisiso-butylamidine, 16 g de $C_{17}H_{33}COO(CH_2-CH_2O)_{14}H$, et 237 g de $CF_3(CF_2)_nCH_2CH_2OCOCH=CH_2$

(qui est un mélange dans lequel le rapport de $n = 4, 6, 8$ et 10 est de 4 : 3 : 10 2 : 1 en poids) qui sera qualifié ci-après de FA), 5,8 g de méthylol diacétone-acrylamide et l'additif spécifique suivant, puis on agite le mélange sous un courant d'azote, de façon à l'émulsionner et à disperser les composants. La nature et la quantité d'additif utilisé sont les suivantes :

		Additif spécifique	Quantité
15	Exemple 1	diéthylmaléate	16 g
"	2	dibutylmaléate	16 g
"	3	dioctylmaléate	16 g
"	4	dibutylfumarate	16 g
"	5	dioctylfumarate	16 g
20	Référence 1	aucun additif	

Après avoir lavé le mélange en y introduisant de l'azote, on verse 64 g de chlorure de vinyle (dans la référence 80 g de chlorure de vinyle) à partir d'une petite bombe, et on élève progressivement la température de l'autoclave tout en agitant, et on copolymérisé ce mélange à 55°C pendant 15 heures.

25 Une analyse par chromatographie en phase gazeuse indique un taux de conversion de 99 à 99,8% en se basant sur le monomère polymérisable comportant le groupe fluoroalkyle.

Le rendement en latex en émulsion stable, par rapport au total des monomères, était de l'ordre de 95 - 98%.

30 En utilisant une solution de latex contenant 12% en poids du copolymère solide résultant, on a procédé à des essais de répulsion de l'huile et de l'eau. Le rapport entre la solution de latex et l'eau était respectivement de 0,75%, 0,5% ou 0,3% et chaque fois on a mesuré les propriétés oléo- et hydrofuges.

Dans cet essai, on a traité un tissu de polyester comme suit : on a trempé ce tissu dans une solution de latex diluée pendant deux minutes, puis on l'a essoré entre deux rouleaux de caoutchouc de façon à enlever 80% de l'humidité.

On a séché ce tissu à 100°C pendant trois minutes, puis on l'a chauffé à 150°C pendant 1,5 minute.

On mesure ensuite les propriétés oléo- et hydrofuges du tissu ainsi traité. Les résultats de ces mesures sont indiqués dans le tableau ci-après.

Une mesure de la température filmogène minimale (MFT) du latex de la référence et de l'exemple 3 ont donné pour le premier 50°C et pour le second 40°C.

Tableau 1

	Propriété oléofuge / propriété hydrofuge		
	0,3%	0,5%	0,75%
Exemple 1	90 ⁺ /70 ⁺	110/90	120/100
Exemple 2	100/80	110 ⁺ /90-90 ⁺	120 ⁺ /100
Exemple 3	100/80 - 80 ⁺	110 ⁺ /90 ⁺ - 100	120 ⁺ /100
Exemple 4	80 ⁺ /80	110/90 ⁺	110 ⁺ /100
Exemple 5	80/80	100/90 - 90 ⁺	110 ⁺ /100
Référence 1	70/60	110/80 - 80 ⁺	120/100

Exemples 6 - 11

En procédant comme dans l'exemple 1, on prépare des copolymères du monomère polymérisable contenant un groupe fluoroalkyle de chlorure de vinyle, de méthylol diacétone-acrylamide et de dioctylmaléate.

Pour préparer ce copolymère, on utilise 74% en poids du monomère polymérisable contenant le groupe fluoroalkyle et la proportion de chlorure de vinyle sur le dioctylmaléate spécifiée dans le tableau 2.

Les propriétés de répulsion de l'huile et de l'eau ont été mesurées comme dans l'exemple 1.

Les résultats sont indiqués dans le tableau 2.

Tableau 2

	Rapport VC/DOM (%)	Rapport DOM/VC (rapport molaire)	Propriétés oléofuges/hydrofuges	
			0,5%	0,75%
Exemple 6	15/10	0,12	120/80 ⁺	120 ⁺ /100
Exemple 7	17/8	0,09	110 ⁺ /90 - 90 ⁺	120 ⁺ /100
Exemple 8	21/4	0,035	110/100	120 ⁺ /100
Exemple 9	22/3	0,025	110 ⁺ /100	130/100
Exemple 10	23/2	0,016	110 ⁺ /90	120 ⁺ /100
Exemple 11	24/1	0,008	110/90 - 90 ⁺	120/100

Dans le tableau 2, l'abréviation VC désigne le chlorure de vinyle et DOM le dioctylmaléate.

Référence 2

Dans la préparation de l'exemple 11, on remplace le dioctylmaléate par de l'anhydride maléique.

De ce fait, le rendement en latex a été de 94,6% et la propriété hydrofuge du tissu traité par une solution de latex à 0,5% a été 50.

Exemple 12 et référence 3

En opérant comme dans l'exemple 3 et la référence 1, on copolymérisé les monomères, mais en supprimant le méthylol diacétoneacrylamide. On mesure ensuite les propriétés oléo- et hydrofuges du latex. Les résultats sont indiqués dans le tableau 3.

Lorsqu'on utilise le méthylol diacétoneacrylamide, on obtient les mêmes résultats que lorsqu'on n'utilise pas de méthylol diacétoneacrylamide.

Tableau 3

	Rapport FA/VC/DOM	Propriétés oléofuges/hydrofuges		
		0,3%	0,5%	0,75%
Exemple 12	75/20/5	90 ⁺ /80 ⁺	110/100	120 ⁺ /100
Référence 3	75/25/0	70 ⁺ /50	100/80	110/90 ⁺ - 100

L'abréviation FA désigne le composé polymérisable comportant un groupe fluoroalkyle de l'exemple 1 ;

VC désigne le chlorure de vinyle ; et, DOM le dioctylmaléate.

Exemple 13-17

En opérant comme dans l'exemple 9, on copolymérisé les monomères sauf que le rapport molaire DOM/VC est 0,025 et que la quantité totale de VC et de DOM a été choisie comme l'indique le tableau 4.

La quantité de monomère polymérisable contenant le groupe fluoroalkyle a été 99-(VC + DOM) % en poids et la quantité de méthylol diacétoneacrylamide a été de 1% en poids.

En opérant comme dans l'exemple 1, on a procédé à des mesures des propriétés oléo- et hydrofuges du tissu traité avec le copolymère. Les résultats sont indiqués dans le tableau 4.

Tableau 4

5	Rapport VC+DOM (%)	Propriétés oléofuges/hydrofuges	
		0,5%	0,75%
Exemple 13	15	110/90 - 90 ⁺	120/100
Exemple 14	20	110/100	130/100
Exemple 15	30	100 ⁺ /90 ⁺	120/100
Exemple 16	40	90 ⁺ /80 ⁺ - 90	110/100
10 Exemple 17	60	90/70	100 ⁺ /90

Le rapport VC + DOM/total des monomères est exprimé en % en poids.

Exemples 18-20

15 En opérant comme dans l'exemple 17, on copolymérise les monomères, sauf que la quantité de VC + DOM est de 60% en poids et que chaque rapport molaire DOM /VC a été modifié comme l'indique le tableau 5. On a mesuré les propriétés oléo- et hydrofuges.

Les résultats sont indiqués dans le tableau 5.

20

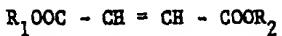
Tableau 5

25	DOM / VC (rapport molaire)	Propriétés hydrofuges	
		0,5%	0,75%
Exemple 18	0,2	80	90 - 95 ⁺
Exemple 19	0,1	90	90 ⁺
Exemple 20	0,05	80	90

30 On a trouvé que les propriétés oléo-et hydrofuges étaient renforcées en augmentant le rapport DOM/VC lorsque la proportion de VC contenu dans le copolymère est plus grande.

REVENDICATIONS

1. Composition oléo- et hydrofuge, caractérisée en ce qu'elle contient un copolymère comportant, au moins, 25% en poids d'un monomère possédant un groupe fluoroalkyle, 5 à 50% en poids de chlorure de vinyle et un monomère ayant pour 5 formule :



dans laquelle R_1 et R_2 sont identiques ou différents et représentent respectivement un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone.

10 2. Composition suivant la revendication 1, dans laquelle le monomère répondant à ladite formule est le diméthylmaléate, le diéthylmaléate, le dibutylmaléate, le dioctylmaléate, le méthylbutylmaléate, le diisobutylmaléate, le diméthylisobutylmaléate, le dibutylfumarate ou le dioctylfumarate.

15 3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'on polymérisé de 0,01 à 0,5 mole du monomère répondant à ladite formule par mole de chlorure de vinyle avec le monomère polymérisable possédant le groupe fluoroalkyle qui représente au moins 25% en poids du total des monomères.

4. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'on polymérise un monomère copolymérisable autre que les trois monomères précédents avec ces derniers.

20 5. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que celle-ci est une émulsion préparée par une copolymérisation en émulsion du monomère polymérisable possédant le groupe fluoroalkyle, du chlorure de vinyle et du monomère répondant à ladite formule.

25 6. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est constituée par une solution dans un solvant préparée par une polymérisation en solution du monomère possédant le groupe fluoroalkyle, du chlorure de vinyle et du monomère répondant à ladite formule.

30 7. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est constituée par un aérosol préparé en conditionnant une solution dans un solvant et un agent de propulsion.